

УДК 678.028

О. В. Карманова, доктор технических наук, профессор (ВГУИТ);**О. В. Пойменова**, соискатель (ВГУИТ);**Л. В. Попова**, кандидат технических наук, доцент (ВГУИТ);**Т. В. Тарасевич**, кандидат технических наук, старший научный сотрудник (ВГУИТ);**Ж. С. Шашок**, кандидат технических наук (БГТУ)

ВЛИЯНИЕ ТИПА МИНЕРАЛЬНОГО НОСИТЕЛЯ В СОСТАВЕ КОМПОЗИЦИОННОГО АКТИВАТОРА ВУЛКАНИЗАЦИИ НА СВОЙСТВА ФОРМОВЫХ РЕЗИН

Изучены свойства резиновых смесей и вулканизатов на основе бутадиен-стирольного каучука в присутствии композиционных активаторов вулканизации. Активаторы включали оксид цинка, жирные кислоты и их производные, минеральные и органические наполнители. Установлено, что использование новых активаторов вулканизации обеспечивает требуемую скорость вулканизации и улучшает упруго-прочностные свойства резин. Определена возможность уменьшения дозировки активаторов вулканизации при сохранении требуемого уровня вулканизационных и физико-механических показателей формовых резин. Показана возможность снижения содержания экологически опасного оксида цинка в рецептурах РТИ и улучшение технологии изготовления резиновых смесей благодаря использованию непылящих форм ингредиентов.

Properties of the rubber mixtures and vulcanizates based on styrene-butadiene rubber composition in the presence of composite vulcanization activator was studied. Activators include zinc oxide, fatty acids and derivatives thereof, mineral fillers and organic fillers. It has been established that the use of new activator provides the desired cure rate. By the level of elastic and strength properties of prototypes to meet or exceed the standards of control. The possibility of reducing the dosage of vulcanization activators while maintaining the required level of vulcanization and physical-mechanical properties of molded rubber. Advantage of advanced products is the ability to reduce the content of environmentally hazardous zinc oxide formulations rubber goods and improved manufacturing techniques of rubber compounds through the use of non-dusting forms of ingredients.

Введение. В современной технологии эластомеров традиционные активаторы вулканизации все больше заменяются композиционными, которые проявляют полифункциональное действие, улучшая не только вулканизационные характеристики композиций и упруго-прочностные свойства вулканизатов, но и облегчая обработку резиновых смесей на технологическом оборудовании [1–2].

Разработаны активаторы вулканизации [3–5] в виде смесевых композиций, включающих: стеарат цинка и оксид цинка – Диспактол-Ц; стеарат цинка, оксид цинка и оксиэтил-лированные жирные кислоты – Диспактол-МЦ. Для замены цинковых белил разработан композиционный активатор вулканизации Технол ЦМ, испытания которого в жесткой резиновой смеси на основе бутадиен-стирольного каучука показали, что по кинетике вулканизации, степени структурирования, упруго-прочностным свойствам при нормальных условиях, устойчивости к тепловому старению и реверсии вулканизации он равноценен оксиду цинка. Рассмотрена возможность сокращения цикла вулканизации при применении нового диспергатора-активатора – Диспактола I, который представляет собой комплексную соль цинка, полученную в эвтектическом расплаве веществ, и обеспечивает

меньшую энергию активации каучука, чем ингредиенты традиционной вулканизирующей группы. Активирующее действие Диспактола I проявляется в увеличении скорости вулканизации и максимального крутящего момента, снижении вязкости резиновой смеси при температуре ее переработки (130°C) и при температуре вулканизации (155°C), существенно снижает возможность преждевременной вулканизации.

В то же время повышение требований экологической безопасности резинотехнических изделий как в процессе их изготовления, так и при эксплуатации привело к широкому использованию в рецептуре резин ингредиентов на основе природного сырья [6–7]. Показана возможность создания активатора-диспергатора резиновых композиций на основе сопутствующего продукта производства хлопкового масла. В качестве альтернативы стеарину техническому получены смеси высших жирных кислот из различного растительного сырья (рапсового, хлопкового и подсолнечного масел, а также побочных продуктов масложировых производств).

Основная часть. Серная вулканизация в присутствии ускорителей и активаторов характеризуется протеканием рядом последовательных и параллельных реакций. Уже при

изготовлении резиновых смесей сера, ускорители и жирная кислота сорбируются на поверхности активатора (оксида цинка) и (или) наполнителя. В результате таких реакций возникают действительные агенты вулканизации, постепенно диспергирующиеся в массе каучука, и на поверхности дисперсных частиц которых происходит адсорбция эластомерных петель каучука с последующим образованием пространственной сетки вулканизата. Поэтому для достижения требуемой продолжительности и степени вулканизации необходимо наличие в резиновой смеси достаточного количества частиц оксида цинка, способных вступать в эффективное взаимодействие [8–9].

Существуют некоторые способы повышения эффективности действия активатора (оксида цинка) без увеличения его дозировки и при условии обеспечения взаимодействия между компонентами серной вулканизирующей системы и оксидом цинка до их введения в резиновую смесь [10]. С этой точки зрения эффективными, на наш взгляд, являются способы получения композиционных активаторов вулканизации, в которых отдельные стадии образования действительных агентов вулканизации уже учтены.

В качестве объектов исследования использовали различные по составу, способу получения и степени превращения компонентов активирующие системы, включающие оксид цинка, жирные кислоты и их производные в различных соотношениях, минеральную (диатомит, бентонит, шунгит, белую сажу, тонкодисперсную золу от лузги подсолнечника) или органическую (микроцеллюлозу, технический углерод) составляющую.

При выборе минерального носителя композиционных активаторов вулканизации были изучены свойства применяемых в резинотехнической промышленности кремнеземов: белой сажи БС-120 (ГОСТ 18307–78), диатомита (содержание в мас. %: SiO_2 – 70–90; Al_2O_3 – 2,5–14,0; Fe_2O_3 – до 4; CaO – 0,4–0,6; MgO – 0,5–1,1); бентонита (содержание в мас. %: SiO_2 – 60,5; TiO_2 – 0,11; Al_2O_3 – 16,25; Fe_2O_3 – 1,70; FeO – 0,75; MgO – 2,38; MnO – 0,03; CaO – 1,75; Na_2O – 0,77).

Для сравнения в качестве носителя использовали отработанные сорбенты масложирового производства на основе диатомита, бентонита, микроцеллюлозы, активированного бентонита Tonsil. Опытные активаторы вулканизации отличались выпускной формой в зависимости от применяемого носителя: паста, порошок, агломерированная масса. Принципиальный состав композиционных активаторов вулканизации следующий: 18–20% оксида цинка, 35–

47% жирных кислот и их производных, 33–47% наполнителей.

На первом этапе опытные активаторы вулканизации были испытаны в стандартной резиновой смеси на основе каучука СКС-30 АРК. При изготовлении композиций отмечено улучшение их обрабатываемости при использовании опытных активаторов вулканизации, особенно продуктов на основе микроцеллюлозы и бентонита. Анализ технологических и вулканизационных свойств резиновых смесей и вулканизатов показал, что тип наполнителя мало влияет на вязкость резиновых смесей (рисунок а), которая лежит в пределах 68–70 усл. ед., за исключением образца № 5, содержащего активатор вулканизации на основе бентонита.

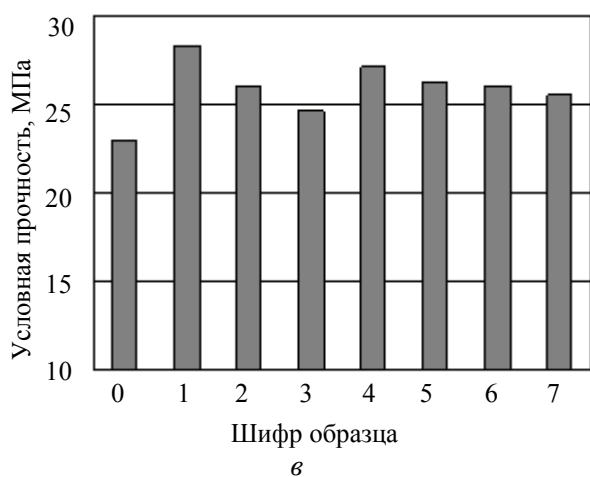
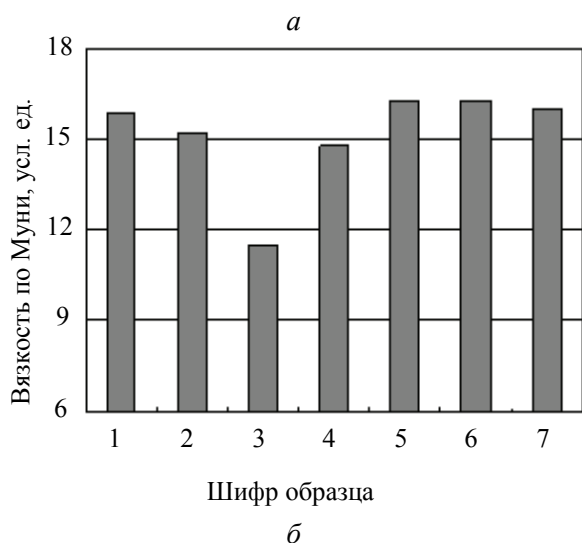
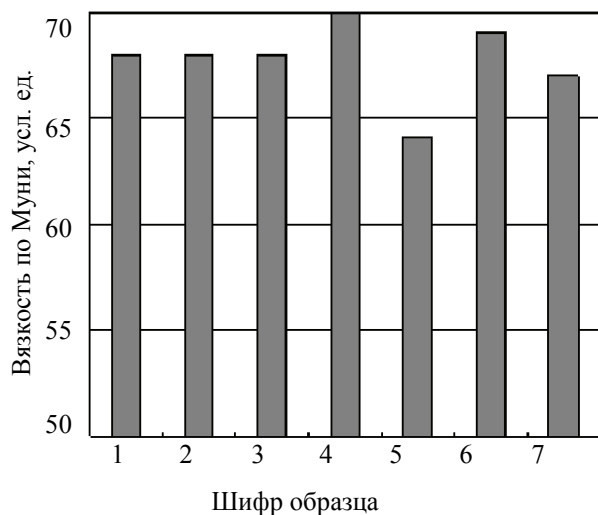
Выявлено, что все исследуемые образцы обеспечивают высокую скорость вулканизации композиций, оцененную по времени достижения оптимума (рисунок б), а активатор вулканизации с использованием в качестве наполнителя золы от лузги подсолнечника обеспечивает композициям минимальное время достижения оптимума вулканизации, что можно объяснить присутствием в этом наполнителе оксидов щелочных металлов (Ca, Mg), дополнительно активирующих процесс вулканизации. Следует отметить, что резиновые смеси с данным активатором вулканизации могут иметь повышенную склонность к скорчингу.

При изучении упруго-прочностных свойств резин с различными активаторами вулканизации установлено, что все образцы удовлетворяли нормам контроля (рисунок в). Отмечено улучшение прочностных показателей у опытных резин по сравнению с нормами стандарта: на 10–20% по условной прочности при растяжении, на 15–50% по модулям при растяжении.

В то же время образцы с активаторами вулканизации № 3 и 4 показали заниженное (400 против 420% по нормам стандарта) относительное удлинение при разрыве, что можно объяснить некоторой перевулканизацией композиций в присутствии этих активаторов вулканизации.

Особого внимания заслуживает образец № 1 на основе шунгита. По данным авторов [11] применение в рецептуре резин тонкодисперсного шунгитового порошка в количестве до 10 мас. ч. активирует процесс вулканизации.

В то же время отмечается снижение прочностных характеристик вулканизатов и увеличение относительного удлинения при разрыве вследствие повышенной сорбции на



Вязкость резиновых смесей (а), оптимум вулканизации (б), условная прочность при растяжении (в) образцов, содержащих активаторы вулканизации на основе различных наполнителей:

1 – шунгит; 2 – микроцеллюлоза; 3 – зола от сжигания подсолнечной лузги; 4 – технический углерод; 5 – бентонит; 6 – белая сажа; 7 – диатомит; 0 – норма контроля (по ASTM Д 3185)

развитой поверхности шунгита ингредиентов резиновых смесей и в том числе вулканизирующих агентов, что препятствует образованию достаточно густой и прочной вулканизационной сетки, и, как следствие, понижает прочностные характеристики. Применение в нашем случае шунгитового порошка в качестве носителя для синтеза на его поверхности активирующего комплекса обеспечивает высокие прочностные характеристики резинам при стабильно высокой скорости вулканизации. При этом обеспечивается удобная выпускная форма активатора вулканизации в виде непылящего порошка или легко разрушающихся агломератов в зависимости от дозировки шунгита.

При использовании отработанных сорбентов масложирового производства в качестве основы опытных активаторов вулканизации получены данные (табл. 1), свидетельствующие о возможности и целесообразности их использования для этих целей. Резиновые смеси на основе данных активаторов имели удовлетворительные технологические свойства, показали высокую скорость вулканизации, резины характеризовались высоким уровнем физико-механических показателей.

Опытные активаторы вулканизации были испытаны в рецептуре формовых РТИ на основе каучука СКС-30АРКМ-15. Было изучено влияние активаторов на свойства резин при полной и частичной замене оксида цинка и стеариновой кислоты, в том числе с уменьшением доли активатора вулканизации в рецептуре резиновой смеси. Данные, полученные при исследовании кинетики вулканизации и упругопрочностных свойств резин, приведены в табл. 2.

Результаты испытаний композиционных активаторов вулканизации в серийных резинах формовых РТИ на основе бутадиен-стирольного каучука показали улучшение технологических свойств и вулканизационных характеристик резиновых смесей, высокую стойкость к скорчингу, улучшение упруго-прочностных и динамических свойств.

Обобщение экспериментальных данных по исследованию опытных продуктов в серийных резиновых смесях формовых РТИ позволили оптимизировать технологический процесс изготовления и дозировки активаторов вулканизации.

Закключение. Показано, что использование нового композиционного активатора вулканизации обеспечивает требуемую скорость вулканизации. По уровню упруго-прочностных свойств опытные образцы соответствуют нормам контроля.

Таблица 1

Влияние типа отработанного сорбента в составе активатора вулканизации на свойства резиновых смесей и вулканизатов на основе СКС-30АРК

Наименование показателей		Норма (АСТМ Д 3185)	Шифр образца, тип сорбента		
			№ 8 микро- целлюлоза	№ 9 бентонит	№ 10 Tonsil
Вязкость по Муни МБ (1 + 4) 100°C, усл. ед.		–	64,0	69,0	70,0
Реометрия Монсанто, 160°C	M_L , дН · м	–	9,00	9,00	9,00
	M_H , дН · м	–	35,50	37,00	36,00
	t_s , мин	–	1,88	1,93	1,88
	t_{90} , мин	–	14,50	16,25	15,25
	v , мин ⁻¹	–	7,92	6,98	7,48
Условное напряжение при 300%-ном удлинении, МПа		Не менее 13,3	16,1	17,0	15,5
Условная прочность при растяжении, МПа		Не менее 23,0	25,1	25,4	26,0
Относительное удлинение при разрыве, %		Не менее 420	465	447	504
Относительное остаточное удлинение, %		–	12	10	16

Таблица 2

Результаты испытаний активатора вулканизации на основе отработанного бентонита (образец № 9) в рецептуре формовых РТИ*

Наименование показателей		Шифры образцов			
		серийный	замена оксида цинка и стеарина на опытный активатор вулканизации		
			50%	75%	100%
Вязкость ML (1 + 4) 100°C, усл. ед.		46	51	53	55
Реометрия Монсанто, 155°C	M_{min} , дН · м	7,5	7,0	7,5	8,0
	M_{max} , дН · м	23,5	21,0	20,0	20,5
	M_{90} , дН · м	21,9	19,5	18,8	19,3
	τ_s , мин	7,0	10,5	7,5	8,0
	τ_{90} , мин	16,3	19,3	14,8	15,0
	$\Delta\tau$, мин ⁻¹	10,7	10,8	14,7	14,3
Условная прочность при растяжении, МПа		4,10	5,40	5,68	4,54
Относительное удлинение, %		425	470	445	340
Остаточное удлинение, %		12	14	14	12

* Состав вулканизирующей группы, мас. ч.: сера – 2,0; сульфенамид Ц – 1,5; цинковые белила – 5,0; стеарин технический – 2,0.

Установлена возможность уменьшения дозировки активаторов вулканизации с 6,5 до 3,5 мас. ч. при сохранении требуемого уровня вулканизационных и физико-механических показателей формовых резин.

Положительным эффектом следует считать снижение содержания экологически опасного оксида цинка в рецептуре формовых РТИ за счет замены традиционно используемых цинковых белил на опытные продукты и улучшение технологии изготовления резиновых смесей благодаря использованию непылящих форм ингредиентов.

Литература

1. Шершнев В. А. Развитие представлений о роли активаторов серной вулканизации углеродородных эластомеров: в 2 ч. // Каучук и резина. 2012. № 1. С. 31–36. Ч. 1.
2. Карманова О. В. Технологические активные добавки на основе сопутствующих продуктов производства растительного // Каучук и резина. 2009. № 5. С. 18–21.
3. Способ получения активатора вулканизации резиновых смесей: пат. 2080340 Рос. Федерация. № 93027662/04; заявл. 12.05.93; опубл. 27.05.97. Бюл. № 11. 3 с.
4. Активатор вулканизации резиновых смесей на основе ненасыщенных каучуков: пат. 2103284 Рос. Федерация. № 95108169; заявл. 15.03.06; опубл. 27.01.98. Бюл. № 2. 5 с.
5. Структура и свойства резин с продуктами переработки растительного сырья / В. А. Панкратов [и др.] // Международная конференция по каучуку и резине: тезисы докладов. М.: НИИШП, 2004. С. 189–190.
6. Активатор-диспергатор резиновых композиций: пат. 2037503 Рос. Федерация. № 5034026/05; заявл. 19.02.92; опубл. 19.06.95. Бюл. № 17. 3 с.
7. Жирные кислоты на основе растительного сырья. Синтез и применение в резинах / А. П. Рахматулина [и др.] // Вторая всероссийская конференция «Химия и технология растительных веществ». Казань, 2002. С. 182–183.
8. Донцов А. А. О механизме образования вулканизационных структур при серной вулканизации // Высокомолекулярные соединения, 1973. Т. 15. А. № 7. С. 1545–1551.
9. Zinc loaded clay as activator in sulfur vulcanization: a new route for zinc oxide // G. Heideman [a. o.] // Rubber Chem. Technol. 2004. No. 77 P. 336–342.
10. Экологические аспекты модификации ингредиентов и технология производства шин / А. А. Мухитдинов [и др.]. Казань: Фэн, 1999. 400 с.
11. Активирующее действие шунгита в процессе вулканизации бутадиен-нитрильных эластомеров / В. А. Шершнев [и др.] // Каучук и резина. 2008. № 2. С. 12.

Поступила 03.03.2014